

## 三つ葉型アジンの塩基/酸による発光特性制御

(福井大院工) ○谷口 典穂・内藤 順也・宮川 しのぶ・徳永 雄次

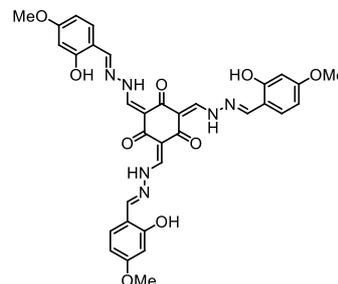
Base-/Acid-Induced Multi-Step Fluorescence of Trefoil Azine (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Noriho Taniguchi, Masaya Naito, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Base-/acid-induced multi-step luminescence was demonstrated by using a trefoil-shaped salicylaldehyde azine derivative bearing multiple acidic protons.  $^1\text{H}$  NMR analysis revealed that the azine exists as an equilibrium mixture of two geometric isomers at room temperature in solution. Base-induced three-step deprotonation of the azine in solution was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR, UV-vis absorption, and emission spectroscopy.

**Keywords** : Salicylaldehyde Azine; Fluorescence; Multi-Step Switching; Protonation/Deprotonation

酸/塩基に応答する発光性化合物は非接触的な pH センサーへの応用が可能のため、生物学や環境化学の分野で近年注目されている。酸や塩基の添加により 2 状態の色調変化を示す蛍光物質は数多く報告されているが、多状態で色調変化する例は少ない。本研究で我々は、複数のプロトン供与性部位を有する三つ葉型のサリチルアルデヒドアジン誘導体 **1** が、塩基添加による段階的な脱プロトン化と、それに伴う 4 状態の発光特性変化を示すことを見出した。

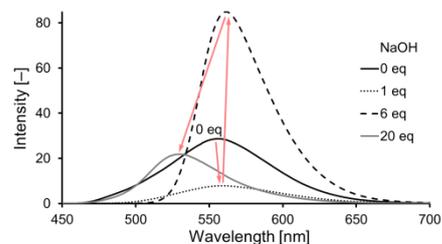
1,3,5-トリホルミルフロログルシノールと 4-メトキシサリチルアルデヒドヒドラゾンとを 1:3 の物質質量比で反応させることで目的の三つ葉型サリチルアルデヒドアジン誘導体 **1** を合成した。**1** は DMSO 溶液中において NaOH 水溶液を添加することで、塩基の当量に従った段階的な脱プロトン化が進行することを、 $^1\text{H}$  NMR、UV-Vis 吸収および発光スペクトル解析により明らかにした。**1** の発光特性は、NaOH の当量を 0、1、6 および 20 eq と増加させることで、黄色、弱黄色、強黄色および青緑色と 4 状態に変化した (Figures 1 and 2)。塩基添加後の溶液に対してトリフルオロ酢酸を添加すると、わずかに分解生成物を伴いながら元の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルに回復した。酸添加による本可逆性は発光スペクトルにおいては観測されなかったが、これは微量の発光性分解物によるものと考えられる。



**1**



**Figure 1.** **1** の NaOH 存在下での発光の写真 [0.10 mM in DMSO/H<sub>2</sub>O = 20:1 (v/v),  $\lambda_{\text{ex}}$  = 365 nm].



**Figure 2.** **1** の NaOH 存在下での発光スペクトル [0.10 mM in DMSO/H<sub>2</sub>O = 20:1 (v/v),  $\lambda_{\text{ex}}$  = 440 nm].